

## 明細書

## 半導体装置の製造方法、及び、その製造装置

## 5 技術分野

本発明は、半導体装置の製造方法、及び、その製造装置に関する。特に、大容量のキャパシタを有する半導体装置の製造方法、及び、その製造装置に関する。

## 10 背景技術

半導体装置の微細化に伴い、より小型で且つ大容量のキャパシタ（コンデンサ）が求められている。このような要求に応じて、容量絶縁膜の材質は、 $\text{SiO}_2$ から $\text{Ta}_2\text{O}_5$ へと変化している。また、キャパシタの構造は、MIS（金属膜／絶縁膜／シリコン）からMIM（金属膜／絶縁膜／金属膜）へと変化している。

MIM構造のキャパシタを製造する際、次のことが要求される。まず、下部電極となる金属膜のカバレッジ（被覆性）が良い。そして、下部電極形成後に、酸化雰囲気中で行われる容量絶縁膜形成工程や結晶化工程において、下部電極が酸化されたりはがれたりしない。

これらの要求を満たす下部電極の材質として窒化タングステンがある。窒化タングstenは、タングstenや窒化チタンに比べ、酸化されにくい。

窒化タングstenの下部電極を形成する方法として、例えば以下に示す5つの方法がある。

- 25 (1)  $\text{WF}_6$ ガスと $\text{NH}_3$ ガスとを用いた熱CVD法  
(2)  $\text{WF}_6$ ガスと $\text{NH}_3$ ガスとを用いたプラズマCVD法（特開昭64

－ 5 0 1 号公報)

(3)  $WF_6$  ガス、 $N_2$  ガス、 $H_2$  ガスを用いたプラズマ CVD 法 (特開昭 6 4 - 5 0 1 号公報)

(4)  $WF_6$  ガスと  $NF_3$  ガスとを用いたプラズマ CVD 法 (Suzuki et. al "Advanced Metallization and Interconnect Systems for ULSI Application in 1997" Mater. Res. Soc., 1998, 49)

(5) 有機タングステンソースを用いた熱 CVD 法 (Sun et. al., Proc. of 13th VMIC, 151, 1996)

上記 (2) ~ (5) の方法では、(1) の方法に比べ、形成される窒化タングステン膜のカバレッジが悪く、製造コストがかかる。

(1) の方法では、形成される窒化タングステン膜の表面が平滑であるため、電極の対向面積は小さい。よって、(1) の方法では、キャパシタの大容量化を実現することは困難である。

本発明は、大容量のキャパシタを形成することが可能な半導体装置の製造方法及びその製造装置を提供することを目的とする。また、本発明は、凹凸形状を有する金属膜を形成することが可能な半導体装置の製造方法及びその製造装置を提供することを目標とする。

#### 発明の開示

上記目的を達成するために、本発明の第 1 の観点にかかる半導体装置の製造方法は、

金属膜又は金属化合物膜が成長するための核の形成を抑制する物質を、処理対象である基板の表面に供給する前処理工程と、

前記前処理工程の後、前記基板の表面に前記金属膜又は金属化合物膜の原料を供給することによって、表面に凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を該基板上に形成する成膜工程と、

を備えることを特徴とする。

この発明によれば、基板（金属膜又は金属化合物が成長するための土台となる基体、層間絶縁膜等を含む）上に金属膜又は金属化合物膜を形成する前に、前処理を施すことによって、金属膜の表面に凹凸を形成することができる。そして、このような金属膜を電極として使用することによって、大容量のキャパシタを製造することが可能となる。

前記前処理工程は、 $\text{NH}_3$ の吸着を抑制する物質を、前記基板の表面に供給する工程を備え、前記成膜工程は、前記基板の表面に $\text{WF}_6$ と $\text{NH}_3$ とを供給することによって、表面に凹凸形状を有する窒化タングステン膜を該基板上に形成する工程を備えてもよい。

前記前処理工程は、ハロゲン元素を前記基板の表面に供給することによって、該基板の表面に $\text{NH}_3$ が吸着することを抑制する工程を備えてもよい。

前記前処理工程は、前記ハロゲン元素として、 $\text{ClF}_3$ 又は $\text{WF}_6$ を前記基板の表面に供給する工程を備えてもよい。

前記前処理工程は、前記基板の表面にCとHとから構成される基を結合させることによって、該基板の表面に $\text{NH}_3$ が吸着することを抑制する工程を備えてもよい。

前記前処理工程は、前記基板の表面にCとHとから構成される基を結合させるために、HMD S、アルコール類、及び、ケトン類の内の少なくとも1つを、前記基板の表面に塗布して乾燥させる工程を備えてもよい。

前記前処理工程は、前記基板の表面にCとHとから構成される基を結合させるために、HMD S、アルコール類、及び、ケトン類の内の少なくとも1つの蒸気に、前記基板の表面を暴露して乾燥させる工程を備えてもよい。

前記前処理工程は、前記アルコール類として $C_2H_5OH$ を用いる工程を備えてもよい。

前記前処理工程は、前記ケトン類として $CH_3COCH_3$ を用いる工程を備えてもよい。

5 本発明の第2の観点にかかる半導体装置の製造方法は、

ハロゲン元素を基板の表面に供給する前処理工程と、

前記前処理工程の後、前記基板の表面に金属膜又は金属化合物膜の原料を供給することによって、表面に凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を該基板上に形成する成膜工程と、

10 を備えることを特徴とする。

本発明の第3の観点にかかる半導体装置の製造方法は、

基板の表面にCとHとから構成される基を結合させる前処理工程と、

前記前処理工程の後、前記基板の表面に金属膜又は金属化合物膜の原料を供給することによって、表面に凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を該基板上に形成する成膜工程と、

15 を備えることを特徴とする。

前記成膜工程は、前処理の実行時間を制御することによって、前記成膜工程で形成される金属膜又は金属化合物膜の凹凸形状を制御してもよい。

20 上記第1から第3の観点に係る半導体装置の製造方法において、例えば、前述の前処理工程は、前記基板の実質的に平滑な表面に前記核の形成を抑制する物質を供給する工程であり、前記成膜工程は、凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を該基板上に形成する工程である。

また、上記第1から第3の観点に係る半導体装置の製造方法において、  
25 例えば、前記前処理工程は、所定の粗さを有する前記基板の表面に前記核の形成を抑制する物質を供給する工程であり、前記成膜工程は、前記

基板の表面よりも粗い凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を該基板上に形成する工程である。

- また、上記第 1 から第 3 の観点に係る半導体装置の製造方法において、前記金属膜又は金属化合物膜に絶縁物を介して対向する導電膜を形成する工程を配置することにより、容量を形成するようにしてもよい。

本発明の第 4 の観点にかかる半導体装置の製造装置は、  
基板に前処理を施すための第 1 処理室と、

前記第 1 処理室に、金属膜又は金属化合物膜が成長するための核の形成を抑制する抑制物質を供給する抑制物質供給源と、

- 10 表面に凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を形成する成膜処理を行うための第 2 処理室と、

前記第 2 処理室内に、前記表面に凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を形成するための原料ガスを供給する原料ガス供給源と、  
を備えることを特徴とする。

- 15 前記抑制物質供給源は、前記前処理として、前記第 1 処理室内の所定位置に配置された基板の表面に、 $\text{NH}_3$  の吸着を抑制するハロゲン元素を含むガスを供給し、前記原料ガス供給源は、前記前処理を施された前記基板の表面に  $\text{WF}_6$  ガス及び  $\text{NH}_3$  ガスを供給して、該基板上に窒化タングステン膜を形成してもよい。

- 20 前記抑制物質供給源は、前記ハロゲン元素として、 $\text{WF}_6$  又は  $\text{ClF}_3$  を供給してもよい。

前記抑制物質供給源は、ハロゲン元素を含むガスを、前記基板上に実質的に均一に供給するガス導入手段を備えてもよい。

- 25 前記第 1 処理室と前記第 2 処理室とは、内部を所定の圧力に保持することが可能であり、前記基板を搬送する搬送手段を備えた真空室を介して接続されていてもよい。

前記第 1 処理室と前記第 2 処理室は、同一の処理室であってもよい。

前記原料ガス供給源は、WF<sub>6</sub>ガス及びNH<sub>3</sub>ガスをそれぞれ異なる経路で前記第 2 処理室内の前記基板上に供給してもよい。

5 前記抑制物質供給源は、前記前処理として、CとHとから構成される基を含む物質を前記抑制物質として供給し、前記第 1 処理室は、前記抑制物質を前記基板の表面に塗布して乾燥させることにより、該基板の表面にCとHとから構成される基を結合させる塗布乾燥手段を備えてもよい。また、前記第 1 処理室は、前記抑制物質の蒸気を前記基板の表面に流通させることにより、該基板の表面にCとHとから構成される基を結合させる手段を備えてもよい。

前記第 2 処理室は、例えば、前記第 1 処理室での処理により核の形成が抑制された基板の所定の粗さの表面に、基板の表面よりも粗い凹凸を有する金属膜又は金属化合物膜を形成するものである。

15 或いは、前記第 2 処理室は、例えば、前記第 1 処理室での処理により核の形成が抑制された基板の平滑な表面上に、凹凸を有する金属膜又は金属化合物膜を形成するものである。

上記半導体装置の製造装置は、さらに、前記金属膜又は金属化合物膜上に絶縁物を形成する装置と、前記絶縁物上に導電体を形成する装置とを備えてもよい。

20

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、第 1 の実施の形態にかかる熱 CVD（化学気相堆積）成膜装置（成膜装置）の構成図である。

25 図 2 は、第 1 の実施の形態で行われる前処理及び成膜処理でのガスの供給を示すタイムチャートである。

図 3 は、第 1 の実施の形態において、WF<sub>6</sub>を用いた前処理後に形成

された窒化タングステン膜の表面を示す図である。

図 4 は、前処理を行わずに形成された窒化タングステン膜の表面を示す図である。

図 5 は、第 1 の実施の形態で形成された窒化タングステン膜を用いた  
5 キャパシタの構成を示す断面図である。

図 6 は、前処理にハロゲン元素を用いて形成された窒化タングステン膜の表面を示す図である。

図 7 は、第 3 の実施の形態で使用する製造装置の構成図である。

図 8 は、前処理にアルコール類を用いて形成された窒化タングステン  
10 膜の表面を示す図である。

図 9 は、第 4 の実施の形態で使用する製造装置の構成図である。

図 10 は、前処理に HMD S を用いて形成された窒化タングステン膜の表面を示す図である。

図 11 は、前処理にハロゲン元素を用いる場合に使用される製造装置  
15 の他の構成図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の第 1 の実施の形態について図面を参照して説明する。

図 1 は、第 1 の実施の形態にかかる熱 C V D（化学気相堆積）成膜装  
20 置（以下、成膜装置）の構成図である。図 1 に示す成膜装置は、半導体装置を構成するキャパシタの下部電極となる膜を形成する装置である。

第 1 の実施の形態に係る成膜装置は、図 1 に示すように、ガス供給源  
10 A、10 B、10 C と、シャワーヘッド 20 と、シャワーヘッドヒータ 21 と、チャンバ 30 と、チャンバヒータ 31 と、サセプタ 32 と、  
25 支持部材 33 と、排気管 40 と、バルブ 41 と、真空ポンプ 42 と、電源 50 と、コントローラ 51 と、から構成されている。

ガス供給源 10A, 10B, 10C は、シャワーヘッド 20 を介してチャンバ 30 内にガスを供給する。ガス供給源 10A, 10B は、チャンバ 30 内で半導体ウエハ W に所定の処理（後述する前処理や成膜処理等）を施すためのガスをそれぞれ供給する。また、ガス供給源 10C は、半導体ウエハ W に所定の処理を施した後、チャンバ 30 内の反応副生成物や残留ガス等を除去するためのクリーニングガスを供給する。具体的には、ガス供給 10A は、例えば前処理用ガス及び成膜用ガスである  $WF_6$  を供給し、ガス供給源 10B は、例えば成膜用ガスである  $NH_3$  を供給し、ガス供給源 10C は、例えばクリーニングガスである  $ClF_3$  を供給する。

シャワーヘッド 20 は、図 1 に示すように、チャンバ 30 の上壁中央を貫通して設置されている。また、シャワーヘッド 20 は、一体化して形成された上下 3 段のブロック体 20A, 20B, 20C から構成されている。

上段ブロック体 20A は、その上面に、ガス供給源 10A, 10B, 10C にそれぞれ接続される配管 22, 23, 24 を備える。また、上段ブロック体 20A の内部には、配管 22, 23, 24 にそれぞれ接続したガス流入口 25, 26, 27 が形成されている。

ガス流入口 25, 26 は、上段ブロック体 20A 内でそれぞれ分岐している第 1 分岐ガス流路 25A、第 2 分岐ガス流路 26A にそれぞれ接続されている。また、ガス流入口 27 は、上段ブロック体 20A 内部で第 2 分岐ガス流路 26A に接続されている。また、第 1 分岐ガス流路 25A 及び第 2 分岐ガス流路 26A は、上段ブロック体 20A の下面に開口を有する。

中段ブロック体 20B には、第 1 分岐ガス流路 25A 及び第 2 分岐ガス流路 26A にそれぞれ連通した第 1 中段ガス流路 25B、第 2 中段ガ



ス流路 26B が形成されている。また、第 1 中段ガス流路 25B 及び第 2 中段ガス流路 26B は、それぞれ中段ブロック体 20B を貫通し、中段ブロック体 20B の下面に開口を有する。

5 下段ブロック体 20C には、第 1 中段ガス流路 25B 及び第 2 中段ガス流路 26B にそれぞれ連通した第 1 下段ガス流路 25C、第 2 下段ガス流路 26C が形成されている。また、第 1 下段ガス流路 25C 及び第 2 下段ガス流路 26C は、それぞれ下段ブロック体 20C を貫通し、下段ブロック体 20C の下面に開口を有する。開口は、下段ブロック体 20C の下面に均等に配置されている。

10 以上のように形成されている複数のガス流路を経由して、ガス供給源 10A、10B から、WF<sub>6</sub> ガス及び NH<sub>3</sub> ガスが、チャンバ 30 内にほぼ均一に供給される。また、上記したように、ガス流路は、WF<sub>6</sub> ガス及び NH<sub>3</sub> ガスのそれぞれに対して設けられているので、ガスがシャワーヘッド 20 内において反応することを防止することができる。即ち、  
15 ガス供給源 10A、10B からそれぞれ供給されたガスは、チャンバ 30 内で初めて混合される。

なお、図示しないが、シャワーヘッド 20 には、前処理用ガスや成膜用ガスを希釈するための不活性ガス（Ar ガスや窒素ガス等）をチャンバ 30 内へ供給するためのガス流入口（ガス流路）も形成されている。

20 シャワーヘッドヒータ 21 は、シャワーヘッド 20 の上面に設置され、シャワーヘッド 20 の温度を制御する。シャワーヘッド 20 を通過する前処理用ガス、成膜用ガス、クリーニングガス、及び、希釈用ガスの温度は、シャワーヘッドヒータ 21 によって、それぞれ所定の温度に設定される。

25 チャンバ 30 は、半導体ウエハ W に所定の処理を施すための処理室である。

チャンバヒータ 31 は、チャンバ 30 の外壁に、チャンバ 30 を囲むように設置され、チャンバ 30 の温度を所定の温度に設定する。

サセプタ 32 は、チャンバ 30 内に設置され、図示せぬ搬送機構によって搬入された処理対象の半導体ウエハ W を載置する。また、サセプタ 32 は、半導体ウエハ W をサセプタ 32 の中央へガイドするガイドリング 34 を周縁部に備えている。また、サセプタ 32 は、半導体ウエハ W の温度を制御するステージヒータ 35 を内部に備えている。

支持部材 33 は、チャンバ 30 内に設置され、サセプタ 32 を固定して支持する。

10 排気管 40 は、チャンバ 30 の底部に設置され、チャンバ 30 内のガスを排気する。

真空ポンプ 42 は、ガスの流量を調節するバルブ 41 を介して排気管 40 に接続されている。また、真空ポンプ 42 と排気管 40 との間には、チャンバ 30 内で発生した反応副生成物を捕獲するための反応副生成物捕獲用トラップ（図示せず）が設置されている。なお、バルブ 41 を調節することによって、チャンバ 30 内の圧力を適宜調節することができる。

電源 50 は、ステージヒータ 35 に電圧を供給する。

20 コントローラ 51 は、記録媒体やネットワーク等を介して予め提供されたデータ等に基づいて、成膜装置を構成する上記各部の動作を制御する。

次に、図 1 に示す成膜装置を用いた半導体装置の製造方法について説明する。なお、以下に説明する成膜装置の各部の動作は、上記したコントローラ 51 によって制御される。

25 始めに、処理対象である半導体ウエハ W が、図示せぬ搬送機構によって、サセプタ 32 上に載置される。ここで、予め、電源 50 よりステー

ジヒータ 3 5 に電圧が供給されており、サセプタ 3 2 は、所定温度（例えば、4 5 0℃）に設定されている。よって、サセプタ 3 2 上に載置された半導体ウエハ W の温度は、4 5 0℃に設定される。

また、シャワーヘッドヒータ 2 1 及びチャンバヒータ 3 1 は、それぞれシャワーヘッド 2 0 及びチャンバ 3 0 を所定温度（例えば、1 3 0℃）に設定する。これによって、シャワーヘッド 2 0 内を通る前処理用ガス、成膜用ガス、及び、チャンバ 3 0 の内壁（シャワーヘッド 2 0 を含む）は、所定温度（例えば、1 3 0℃）に保持される。

以上のようにして各部の温度が設定された後、図 2 に示すタイムチャートに従って、チャンバ 3 0 内にガスが供給され、前処理及び成膜処理が行われる。

まず、前処理工程では、前処理用ガスである  $WF_6$  ガスが、1 0 0 (sccm) の流量で、ガス供給源 1 0 A よりシャワーヘッド 2 0 を介して半導体ウエハ W の表面に供給される (t 1)。また、前処理用ガスを希釈するための Ar ガスが、2 0 0 (sccm) の流量で、シャワーヘッド 2 0 を介してチャンバ 3 0 内に供給される (t 1)。

上記前処理が 3 0 秒間行われた後、即ち、前処理用ガスの供給が開始されてから 3 0 秒経過後 (t 2)、続いて成膜処理が行われる。

成膜処理工程では、成膜用ガスである  $NH_3$  ガスが、ガス供給源 1 0 B よりチャンバ 3 0 内に供給される。この時、前処理に続き、前処理用ガスとして供給されていた  $WF_6$  ガスが、引き続き、ガス供給源 1 0 A よりチャンバ 3 0 内に供給される。同様に、Ar ガスもチャンバ 3 0 内に供給される。具体的には、それぞれのガスは、 $WF_6/NH_3/Ar = 1 0 0 / 5 0 / 2 0 0$  (sccm) の流量で 2 7 秒間供給される (t 2 ~ t 3)。

以上のように前処理及び成膜処理を行うことにより、表面に凹凸形状

を有する窒化タングステン膜を半導体ウエハW上に形成することができる。

窒化タングステン膜が形成された半導体ウエハWは、図示せぬ搬送機構によって、チャンバ30から搬出される。

- 5      上記と同様の方法により所定枚数の半導体ウエハWに前処理及び成膜処理が施される。

その後、チャンバ30内をクリーニングする場合、まず、ステージヒータ35、シャワーヘッドヒータ21、及び、チャンバヒータ31を、それぞれ所定温度、例えば300℃、130℃、130℃に設定する。

- 10    続いて、ガス供給源10Cより、クリーニングガス（ $\text{CF}_3$ ガス）をチャンバ30内に供給する。チャンバ30内の圧力は、バルブ41を調節することにより、所定の圧力、例えば1 Torrに保持される。これにより、ステージヒータ35、シャワーヘッド20、及び、ガイドリング34等の表面に堆積した窒化タングステン膜が除去される。

- 15    以上のようにして形成された窒化タングステン膜の表面の模式図を図3に示す。また、一般的な方法で形成された窒化タングステン膜の表面の模式図を図4に示す。一般的な方法では、以上のような前処理を行わず、 $\text{NH}_3$ ガスを供給した後に $\text{WF}_6$ ガスを供給して窒化タングステン膜を半導体ウエハW上に形成している。

- 20    図3に示すように、 $\text{WF}_6$ ガスを用いて前処理を行った後に成膜した窒化タングステン膜の表面には、凹凸が形成されている。一方、図4に示すように、前処理を行わず成膜した窒化タングステン膜の表面は、平滑である。

- 図3及び図4に示したような窒化タングステン膜の表面は、実際にSEM（走査型電子顕微鏡）で観察することができた。

以上の結果から、以下のことが示される。

窒化タングステン膜を成膜する前に、半導体ウエハWの表面に $WF_6$ を供給することによって、窒化タングステン膜の成長を制御することができる。即ち、成膜初期に形成される核（成長核）の密度を減少させることができる。これは、前処理工程において $WF_6$ が、半導体ウエハWの表面に付着し、その付着した $WF_6$ が、核の形成を抑制（又は阻止）するためであると考えられる。即ち、 $WF_6$ が、窒化タングステン膜を成膜するためのもう1つの原料ガスである $NH_3$ が半導体ウエハWに吸着することを阻止していると考えられる。

以上のように、キャパシタの下部電極となる窒化タングステン膜の表面に凹凸形状を形成することによって、大容量のキャパシタを製造することができる。このようなキャパシタは、例えば図5に示すように構成される。図5に示すキャパシタは、半導体ウエハWと、半導体ウエハW上に形成され凹凸形状を有する窒化タングステン膜110と、窒化タングステン膜110上に形成された容量絶縁膜120と、容量絶縁膜120上に形成された金属膜（又は金属化合物膜）130とを備える。半導体ウエハWと窒化タングステン膜110との間には、図示しないが、 $SiO_2$ 、 $Si_3N_4$ 、BPSG等から成る層間絶縁膜と窒化チタン膜とが順次形成されている。窒化チタン膜は、形成しなくても良い。

また、凹凸形状を有する窒化タングステン膜から成る下部電極を有するキャパシタは、トレンチ構造としてトランジスタと組み合わせられることによって、大容量のメモリ（DRAM）を構成することができる。

さらに、窒化タングステン膜は酸化されにくいため、製造される半導体装置の高い動作信頼性を実現することができる。

次に、本発明の第2の実施の形態について図面を参照して説明する。

第2の実施の形態にかかる成膜装置は、第1の実施の形態で示した成膜装置と実質的に同一である。但し、ガス供給源10Cは、前処理用ガ

ス及びクリーニングガスとして、ハロゲンガスである $\text{C}_1\text{F}_3$ ガスをチャンバ30内に供給する。

以下に、第2の実施の形態に係る半導体装置の製造方法を説明する。  
以下に説明する成膜装置の各部の動作は、上記したコントローラ51に  
5 よって制御される。

始めに、処理対象である半導体ウエハWが、図示せぬ搬送機構によって、サセプタ32上に載置される。ここで、予め、電源50よりステージヒータ35に電圧が供給されており、サセプタ32は、 $150^\circ\text{C}$ に設定されている。よって、サセプタ32上に載置された半導体ウエハWの  
10 温度は、 $150^\circ\text{C}$ に設定される。

ガス供給源10Cは、前処理用ガスである $\text{C}_1\text{F}_3$ ガスをシャワーヘッド20を介してチャンバ30内に供給する。この際、バルブ41を調節することにより、 $\text{C}_1\text{F}_3$ の分圧が $50\text{mTorr}$ になるように、チャンバ30内の圧力を調整する。

15 以上のようにして、半導体ウエハWの表面に $\text{C}_1\text{F}_3$ ガスを30秒間供給することによって、前処理を行う。

上記前処理を半導体ウエハWに施した後、電源50はステージヒータ35を $300\sim600^\circ\text{C}$ （具体的には、例えば $450^\circ\text{C}$ ）に設定する。これによって、半導体ウエハWの温度が $450^\circ\text{C}$ に設定される。

20 また、シャワーヘッドヒータ21、及び、チャンバヒータ31は、それぞれシャワーヘッド20、チャンバ30を所定温度（例えば、 $130^\circ\text{C}$ ）に設定する。これによって、シャワーヘッド20内を通るガス、及び、チャンバ30の内壁は、所定温度（例えば、 $130^\circ\text{C}$ ）に保持される。

その後、ガス供給源10A、10Bは、シャワーヘッド20を介して、  
25 チャンバ30内に成膜用ガスである $\text{WF}_6$ ガス及び $\text{NH}_3$ ガスを、次に示す成膜プロセスで供給する。また、必要に応じて、原料ガスを希釈する

ためのArガス（希釈用ガス）が、シャワーヘッド20を介してチャンバ30内に供給される。

成膜プロセスは、第1ステップと、第2ステップと、から構成されている。

- 5 第1ステップでは、チャンバ30内の圧力を1Torrに設定する。そして、成膜用ガス及び希釈用ガスを、 $WF_6/NH_3/Ar = 0/50/200$  (sccm) で、30秒間供給する。

- 第2ステップでは、チャンバ30内の圧力を1Torrに設定する。そして、成膜用ガス及び希釈用ガスを、 $WF_6/NH_3/Ar = 100/50/200$  (sccm) で、27秒間供給する。
- 10

以上の成膜プロセスを用いて成膜処理を行うことにより、前処理を施された半導体ウェハW上に窒化タングステン膜を形成することができる。

以上のようにして形成された窒化タングステン膜の表面の模式図を図6に示す。

- 15 図6に示すように、 $ClF_3$ ガスを用いて前処理を行った後に成膜した窒化タングステン膜の表面には、小さな凹凸が多数形成されている。このような窒化タングステン膜の表面は、実際にSEM（走査型電子顕微鏡）で観察することができた。

- 以上の結果から、 $ClF_3$ （ハロゲン元素）を含むガスは、物性的に半導体ウェハW表面に吸着しやすく、ハロゲン元素を窒化タングステン膜の形成前に、半導体ウェハW表面に供給することによって、 $NH_3$ の半導体ウェハWへの吸着が阻止される。その結果、成膜初期に形成される核（成長核）の密度が減少し、窒化タングステン膜の表面が凹凸形状になると考えられる。
- 20

- 25 以上のように、キャパシタの下部電極となる窒化タングステン膜の表面に凹凸形状を形成することによって、大容量のキャパシタを製造する

ことができる。このようなキャパシタは、例えば図 5 に示したように構成される。そして、このようなキャパシタは、トランジスタと組み合わされることによって、大容量のメモリを構成することができる。

さらに、窒化タングステン膜は酸化されにくいため、製造される半導体装置の高い動作信頼性を実現することができる。

次に、本発明の第 3 の実施の形態について図面を参照して説明する。

第 3 の実施の形態にかかる製造方法では、前処理として、半導体ウエハ W 上に  $C_2H_5OH$  (アルコール類) を塗布して乾燥させる。このため、例えば図 7 に示すような製造装置を用いることによって、前処理を簡単に  
10 に行うことができる。

図 7 に示す製造装置は、前処理室 1 と、搬送機構 2 と、成膜装置 3 と、ロードロック室 4 と、から構成されている。

前処理室 1 は、スピンのコータ 1 a を備え、スピンのコータ 1 a は、半導体ウエハ W 上に  $C_2H_5OH$  を塗布する。

15 搬送機構 2 は、搬送アーム等を備え、前処理室 1 と成膜装置 3 との間で半導体ウエハ W を搬送する。

成膜装置 3 は、第 1 及び第 2 の実施の形態で示した成膜装置と実質的に同一であり、前処理室 1 において前処理を施された半導体ウエハ W 上に窒化タングステン膜を形成する。

20 ロードロック室 4 は、成膜装置 3 内の圧力を保持しながら半導体ウエハ W を搬送するために設けられている。即ち、搬送機構 2 は、ロードロック室 4 を介して成膜装置 3 への半導体ウエハ W の搬送を行う。

次に、図 7 に示す製造装置を用いた半導体装置の製造方法を説明する。

始めに、前処理室 1 で、半導体ウエハ W に前処理を施す。具体的には、  
25 スピンのコータ 1 a によって、半導体ウエハ W 表面に  $C_2H_5OH$  を回転塗布して乾燥させる。なお、 $C_2H_5OH$  は、アルコール類であるため、常



温、大気圧下で前処理を行うことができる。

上記前処理を半導体ウエハWに施した後、搬送機構2は、半導体ウエハWをロードロック室4を介して成膜装置3に搬入する。

成膜装置3では、第2の実施の形態で示した成膜プロセスで、半導体  
5 ウエハW上に窒化タングステン膜が形成される。

以上のようにして形成された窒化タングステン膜の表面の模式図を図8に示す。

図8に示すように、 $C_2H_5OH$ を用いて前処理を行った後成膜した窒化タングステン膜の表面には、第2の実施の形態（図6）よりも比較的大きな凹凸が多数形成されている。このような窒化タングステン膜の表面は、実際にSEM（走査型電子顕微鏡）で観察することができた。  
10

以上の結果から、アルコール類のように極性を有する有機溶媒は、半導体ウエハWに吸着しやすいため、窒化タングステン膜の形成前に、半導体ウエハW表面にアルコール類を塗布することにより、 $NH_3$ の半導体ウエハWへの吸着が阻止されると考えられる。その結果、成膜初期に形成される核（成長核）の密度が減少したと考えられる。  
15

以上のように、キャパシタの下部電極となる窒化タングステン膜の表面に凹凸形状を形成することによって、大容量のキャパシタを製造することができる。このようなキャパシタは、例えば図5に示したように構成される。そして、このようなキャパシタは、トランジスタと組み合わせることによって、大容量のメモリを構成することができる。  
20

さらに、窒化タングステン膜は酸化されにくいため、製造される半導体装置の高い動作信頼性を実現することができる。

また、上記前処理では、アルコール類を用いているため、前処理に必要な装置の構成を簡単にすることができる。よって、装置のコストを抑えることができる。  
25

次に、第 4 の実施の形態について図面を参照して説明する。

第 4 の実施の形態にかかる製造方法では、HMD S を用いて前処理を行う。具体的には、HMD S の蒸気に半導体ウエハ W を暴露して乾燥させる。この前処理は、大気圧下で行われるので、例えば、図 9 に示すような製造装置で、前処理及び成膜処理を行うことができる。

図 9 に示す製造装置は、前処理室 1 と、搬送機構 2 と、成膜装置 3 と、ロードロック室 4 と、から構成されている。

前処理室 1 は、半導体ウエハ W を載置するステージ 1 b と、ステージヒータ 1 c と、HMD S の蒸気を噴出する蒸気供給源 1 d と、蒸気ヒータ 1 e と、を備える。ステージヒータ 1 c は、ステージ 1 b を加熱することによって半導体ウエハ W を所定温度に設定する。蒸気ヒータ 1 e は、蒸気供給源 1 d を加熱することによって HMD S の蒸気を所定温度に設定する。

搬送機構 2 は、搬送アーム等を備え、前処理室 1 と成膜装置 3 との間で半導体ウエハ W を搬送する。

成膜装置 3 は、第 1 及び第 2 の実施の形態で示した成膜装置と実質的に同一であり、前処理を施された半導体ウエハ W 上に窒化タングステン膜を形成する。

ロードロック室 4 は、成膜装置 3 内の圧力を保持しながら半導体ウエハ W を搬送するために設けられている。即ち、搬送機構 2 は、ロードロック室 4 を介して成膜装置 3 への半導体ウエハ W の搬送を行う。

次に、図 9 に示す製造装置を用いた半導体装置の製造方法を説明する。

始めに、前処理室 1 のステージヒータ 1 c を用い、ステージ 1 b を加熱して、ステージ 1 b の温度を 25℃ に設定する。

また、蒸気ヒータ 1 e は、HMD S の蒸気が 25℃ となるように、蒸気供給源 1 d を加熱する。

その後、前処理室 1 のステージ 1 b 上に処理対象である半導体ウエハ W を載置し、半導体ウエハ W の温度を 25℃ に設定する。

半導体ウエハ W が所定温度になった後、蒸気供給源 1 d は、半導体ウエハ W の表面に 25℃ に加熱された HMD S の蒸気を供給する。

- 5      以上に示した前処理を大気圧下で 120 秒間行った後、搬送機構 2 は、半導体ウエハ W をロードロック室 4 を介して成膜装置 3 に搬入する。

成膜装置 3 では、第 2 の実施の形態で示した成膜プロセスで、半導体ウエハ W 上に窒化タングステン膜が形成される。

- 10      以上のようにして形成された窒化タングステン膜の表面の模式図を図 10 に示す。

図 10 に示すように、HMD S の蒸気を用いて前処理を行った後成膜した窒化タングステン膜の表面には、大きな凹凸が多数形成されている。このような窒化タングステン膜の表面は、実際に SEM（走査型電子顕微鏡）で観察することができた。

- 15      以上の結果から、半導体ウエハ W の表面を HMD S の蒸気に暴露することにより、半導体ウエハ W 表面にある  $-OH$  基の  $-H$  が  $-Si(CH_3)_3$  に置換され、この半導体ウエハ W 表面に形成された  $-O-Si(CH_3)_3$  基が、 $NH_3$  の半導体ウエハ W への吸着を阻止すると考えられる。その結果、窒化タングステン膜の成膜初期に形成される核（成長核）の
- 20      密度が減少したと考えられる。

- 以上のように、キャパシタの下部電極となる窒化タングステン膜の表面に凹凸形状を形成することによって、大容量のキャパシタを製造することができる。このようなキャパシタは、例えば図 5 に示したように構成される。そして、このようなキャパシタは、トランジスタと組み合わせ
- 25      されることによって、大容量のメモリを構成することができる。

さらに、窒化タングステン膜は酸化されにくいため、製造される半導

体装置の高い動作信頼性を実現することができる。

また、前処理は大気圧下で行われるので、前処理を行うために真空ポンプ等の装置を設ける必要がない。よって、装置のコストを抑えることができる。

5      以上、第1乃至第4の実施の形態で示したように、前処理に用いる物質が異なると、窒化タングステン膜の表面に形成される凹凸の大きさや数等が異なる。よって、前処理に用いる物質は、製造されるキャパシタの使用目的等に応じて使い分けることが可能である。また、前処理を施す時間を変えることによって、凹凸の大きさや数を制御することができる。

10      また、第2の実施の形態では、前処理の条件を、半導体ウエハWの温度を300℃、 $\text{ClF}_3$ の分圧を10mTorr、 $\text{ClF}_3$ の流通時間を30秒としても、窒化タングステン膜の表面に凹凸を形成することができる。

さらに、前処理でハロゲン元素( $\text{WF}_6$ や $\text{ClF}_3$ 等)を用いる場合、

15      図11に示すような製造装置を用いて窒化タングステン膜を成膜することも可能である。図11に示す製造装置では、前処理室1と成膜装置3とは、真空搬送室5を介して接続されている。また、真空搬送室5には、真空搬送室5の圧力を保持したまま半導体ウエハWを搬送できるように、ロードロック室4が接続されている。このように、前処理室1と成膜装置3とを真空搬送室5を介して接続することによって、半導体ウエハW表面の酸化、水分の吸着、及び、半導体ウエハW上の形成物の脱離等を防止することができる。

20      また、第3及び第4の実施の形態では、前処理室1と、成膜装置3とが別々に設置されている例を示したが、前処理室1と成膜装置3とが同一の処理室であってもよい。

また、第3の実施の形態で示した前処理では、アルコール類の代わり

にHMD Sやアセトン等のケトン類を塗布して乾燥させても、上記と同様の効果を得ることができる。

- また、第4の実施の形態で示した前処理では、HMD Sの代わりにアルコール類やケトン類の蒸気に半導体ウエハW表面を暴露して乾燥させてもよい。これによっても、上記と同様の効果を得ることができる。

#### 産業上の利用可能性

- 以上説明したように、本発明を用いることにより、大容量のキャパシタを有する半導体装置が得られる。また、凹凸形状の金属膜を有する半導体装置が得られる。

- この米国特許出願は、日本国特許出願平11-210149号（1999年7月26日特許出願）及び国際特許出願PCT/JPO0/04889号（2000年7月21日出願）に基づくものであり、これらの特許出願の内容全体は、参考のため、この明細書に取り込むものとする。

## 請求の範囲

1. 金属膜又は金属化合物膜が成長するための核の形成を抑制する物質を、処理対象である基板の表面に供給する前処理工程と、

5 前記前処理工程の後、前記基板の表面に前記金属膜又は金属化合物膜の原料を供給することによって、表面に凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を該基板上に形成する成膜工程と、

を備えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

2. 前記前処理工程は、 $\text{NH}_3$ の吸着を抑制する物質を、前記基板の表面に供給する工程を備え、

前記成膜工程は、前記基板の表面に $\text{WF}_6$ と $\text{NH}_3$ とを供給することによって、表面に凹凸形状を有する窒化タングステン膜を該基板上に形成する工程を備える、

ことを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

15 3. 前記前処理工程は、ハロゲン元素を前記基板の表面に供給することによって、該基板の表面に $\text{NH}_3$ が吸着することを抑制する工程を備える、ことを特徴とする請求項2に記載の半導体装置の製造方法。

4. 前記前処理工程は、前記ハロゲン元素として、 $\text{ClF}_3$ 又は $\text{WF}_6$ を前記基板の表面に供給する工程を備える、ことを特徴とする請求項3  
20 に記載の半導体装置の製造方法。

5. 前記前処理工程は、前記基板の表面にCとHとから構成される基を結合させることによって、該基板の表面に $\text{NH}_3$ が吸着することを抑制する工程を備える、ことを特徴とする請求項2に記載の半導体装置の製造方法。

25 6. 前記前処理工程は、前記基板の表面にCとHとから構成される基を結合させるために、 $\text{HMDS}((\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ 、

アルコール類、及び、ケトン類の内の少なくとも1つを、前記基板の表面に塗布する工程を備える、ことを特徴とする請求項5に記載の半導体装置の製造方法。

7. 前記前処理工程は、前記基板の表面にCとHとから構成される基を結合させるために、HMDS、アルコール類、及び、ケトン類の内の少なくとも1つの蒸気に、前記基板の表面を暴露する工程を備える、ことを特徴とする請求項5に記載の半導体装置の製造方法。

8. 前記前処理工程は、前記アルコール類として $C_2H_5OH$ を用いる工程を備える、ことを特徴とする請求項6に記載の半導体装置の製造方法。

9. 前記前処理工程は、前記アルコール類として $C_2H_5OH$ を用いる工程を備える、ことを特徴とする請求項7に記載の半導体装置の製造方法。

10. 前記前処理工程は、前記ケトン類として $CH_3COCH_3$ を用いる工程を備える、ことを特徴とする請求項6に記載の半導体装置の製造方法。

11. 前記前処理工程は、前記ケトン類として $CH_3COCH_3$ を用いる工程を備える、ことを特徴とする請求項7に記載の半導体装置の製造方法。

12. ハロゲン元素を基板の表面に供給する前処理工程と、  
前記前処理工程の後、前記基板の表面に金属膜又は金属化合物膜の原料を供給することによって、表面に凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を該基板上に形成する成膜工程と、  
を備えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

13. 基板の表面にCとHとから構成される基を結合させる前処理工程と、

前記前処理工程の後、前記基板の表面に金属膜又は金属化合物膜の原料を供給することによって、表面に凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を該基板上に形成する成膜工程と、

を備えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

5 14. 前記成膜工程は、前処理の実行時間を制御することによって、前記成膜工程で形成される金属膜又は金属化合物膜の凹凸形状を制御する、ことを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

15 15. 前記成膜工程は、前処理の実行時間を制御することによって、前記成膜工程で形成される金属膜又は金属化合物膜の凹凸形状を制御する、ことを特徴とする請求項12に記載の半導体装置の製造方法。

16. 前記成膜工程は、前処理の実行時間を制御することによって、前記成膜工程で形成される金属膜又は金属化合物膜の凹凸形状を制御する、ことを特徴とする請求項13に記載の半導体装置の製造方法。

17. 基板に前処理を施すための第1処理室と、

15 前記第1処理室に、金属膜又は金属化合物膜が成長するための核の形成を抑制する抑制物質を供給する抑制物質供給源と、

表面に凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を形成する成膜処理を行うための第2処理室と、

20 前記第2処理室内に、前記表面に凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を形成するための原料ガスを供給する原料ガス供給源と、  
を備えることを特徴とする半導体装置の製造装置。

18. 前記抑制物質供給源は、前記前処理として、前記第1処理室内の所定位置に配置された基板の表面に、 $\text{NH}_3$ の吸着を抑制するハロゲン元素を含むガスを供給し、

25 前記原料ガス供給源は、前記前処理を施された前記基板の表面に $\text{WF}_6$ ガス及び $\text{NH}_3$ ガスを供給して、該基板上に窒化タングステン膜を形成



する、

ことを特徴とする請求項 17 に記載の半導体装置の製造装置。

19. 前記抑制物質供給源は、前記ハロゲン元素として、 $WF_6$  又は  $ClF_3$  を供給する、ことを特徴とする請求項 18 に記載の半導体装置  
5 の製造装置。

20. 前記抑制物質供給源は、ハロゲン元素を含むガスを、前記基板上に実質的に均一に供給するガス導入手段を備える、ことを特徴とする請求項 18 に記載の半導体装置の製造装置。

21. 前記第 1 処理室と前記第 2 処理室とは、  
10 内部を所定の圧力に保持することが可能であり、前記基板を搬送する搬送手段を備えた真空室を介して接続されている、

ことを特徴とする請求項 17 に記載の半導体装置の製造装置。

22. 前記第 1 処理室と前記第 2 処理室は、同一の処理室である、ことを特徴とする請求項 17 に記載の半導体装置の製造装置。

15 23. 前記原料ガス供給源は、 $WF_6$  ガス及び  $NH_3$  ガスをそれぞれ異なる経路で前記第 2 処理室内の前記基板上に供給する、ことを特徴とする請求項 18 に記載の半導体装置の製造装置。

24. 前記抑制物質供給源は、前記前処理として、C と H とから構成される基を含む物質を前記抑制物質として供給し、

20 前記第 1 処理室は、前記抑制物質を前記基板の表面に塗布して乾燥させることにより、該基板の表面に C と H とから構成される基を結合させる塗布乾燥手段を備える、

ことを特徴とする請求項 17 に記載の半導体装置の製造装置。

25 25. 前記制御物質供給源は、前記前処理として、C と H とから構成される基を含む物質を前記抑制物質として供給し、

前記第 1 処理室は、前記抑制物質の蒸気を前記基板の表面に流通させ

ることにより、該基板の表面にCとHとから構成される基を結合させる手段を備える、

ことを特徴とする請求項17に記載の半導体装置の製造装置。

26. 前記前処理工程は、前記基板の実質的に平滑な表面に前記核の  
5 形成を抑制する物質を供給する工程であり、

前記成膜工程は、凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を該基板上に形成する工程である、

ことを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

27. 前記前処理工程は、所定の粗さを有する前記基板の表面に前記  
10 核の形成を抑制する物質を供給する工程であり、

前記成膜工程は、前記基板の表面よりも粗い凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を該基板上に形成する工程である、

ことを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

28. 前記金属膜又は金属化合物膜に絶縁物を介して対向する導電膜  
15 を形成する工程をさらに備え、容量を形成することを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

29. 前記前処理工程は、前記基板の実質的に平滑な表面に前記核の形成を抑制する物質を供給する工程であり、

前記成膜工程は、凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を該基板上に形成する工程である、  
20

ことを特徴とする請求項12に記載の半導体装置の製造方法。

30. 前記前処理工程は、所定の粗さを有する前記基板の表面に前記核の形成を抑制する物質を供給する工程であり、

前記成膜工程は、前記基板の表面よりも粗い凹凸形状を有する金属膜  
25 又は金属化合物膜を該基板上に形成する工程である、

ことを特徴とする請求項12に記載の半導体装置の製造方法。

3 1. 前記金属膜又は金属化合物膜に絶縁物を介して対向する導電膜を形成する工程をさらに備え、容量を形成することを特徴とする請求項 1 2 に記載の半導体装置の製造方法。

3 2. 前記前処理工程は、前記基板の実質的に平滑な表面に前記核の  
5 形成を抑制する物質を供給する工程であり、

前記成膜工程は、凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を該基板上に形成する工程である、

ことを特徴とする請求項 1 3 に記載の半導体装置の製造方法。

3 3. 前記前処理工程は、所定の粗さを有する前記基板の表面に前記  
10 核の形成を抑制する物質を供給する工程であり、

前記成膜工程は、前記基板の表面よりも粗い凹凸形状を有する金属膜又は金属化合物膜を該基板上に形成する工程である、

ことを特徴とする請求項 1 3 に記載の半導体装置の製造方法。

3 4. 前記金属膜又は金属化合物膜に絶縁物を介して対向する導電膜  
15 を形成する工程をさらに備え、容量を形成することを特徴とする請求項 1 3 に記載の半導体装置の製造方法。

3 5. 前記第 2 処理室は、前記第 1 処理室での処理により核の形成が抑制された基板の所定の粗さの表面に、基板の表面よりも粗い凹凸を有する金属膜又は金属化合物膜を形成する、

20 ことを特徴とする請求項 1 7 に記載の半導体装置の製造装置。

3 6. 前記第 2 処理室は、前記第 1 処理室での処理により核の形成が抑制された基板の平滑な表面上に、凹凸を有する金属膜又は金属化合物膜を形成する、

ことを特徴とする請求項 1 7 に記載の半導体装置の製造装置。

25 3 7. さらに、前記金属膜又は金属化合物膜上に絶縁物を形成する装置と、

前記絶縁物上に導電体を形成する装置とを備えることを特徴とする、  
請求項 1 7 に記載の半導体装置の製造装置。



## 要約書

ガス供給源 10A は、前処理を行うため、金属膜が成長するための核の形成を抑制する  $WF_6$  ガスを、処理対象である半導体ウエハ W の表面に所定時間供給する。前処理を行った後、ガス供給源 10A 及びガス供給源 10B は、前処理を施された半導体ウエハ W の表面に、それぞれ  $WF_6$  ガス、 $NH_3$  ガスを所定時間供給する。これによって、表面に凹凸形状を有する金属化合物膜である窒化タングステン膜を、半導体ウエハ W 上に形成する。コントローラ 51 は、予め提供されたプログラム等に従って、ガス供給源 10A、10B 等の動作を制御する。